# **Multispectroscopie**

# Un didacticiel en libre accès pour s'exercer à trouver la formule développée d'un composé organique

Michel Rouillard, Jean-Pierre Rabine, Stéphane Le Saint<sup>†</sup> et Tom P. Forrest

Résumé	Cet article présente le didacticiel Multispectroscopie associé à un ensemble de cent exercices, chaque exercice comportant les spectres infrarouge, RMN du <sup>13</sup> C, RMN du <sup>1</sup> H et spectrométrie de masse à interpréter pour trouver la formule brute et développée du composé correspondant.
Mots-clés	Enseignement, élucidation structurale, spectroscopie, RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C, infrarouge, masse, exercices.
Abstract	<b>Multispectroscopy</b> This article presents "Multispectroscopy", a set of 100 exercises including infrared, <sup>13</sup> C NMR, <sup>1</sup> H NMR and mass spectra to interpret in order to find the formula of the compound.
Keywords	Teaching, spectroscopy, NMR <sup>1</sup> H and <sup>13</sup> C, infrared, mass, exercises.

Cet article est dédié à la mémoire de Stéphane Le Saint qui nous a brutalement quittés en avril 2009.

N ous avons développé des modules d'autoformation sur les spectroscopies infrarouge, RMN du <sup>1</sup>H, du <sup>13</sup>C et spectrométrie de masse. Ces modules, disponibles sur le site de l'Université en Ligne (UeL) [1], ont par ailleurs été décrits dans un précédent article [2].

Pour chaque méthode spectroscopique, nous avions développé un tutoriel, des séries d'exercices et d'évaluations pour que l'étudiant acquiert rapidement toute l'expertise possible nécessaire pour interpréter les spectres obtenus par chacune de ces techniques. Un dernier pas restait à franchir : celui de l'interprétation multispectroscopique. De quoi s'agit-il ?

Quatre spectres d'un composé de formule brute (et développée) inconnue sont présentés à l'étudiant : spectre infrarouge, spectre de masse, spectre de RMN du <sup>1</sup>H et spectre de RMN du <sup>13</sup>C. Au vu des données de chacun des spectres, l'étudiant doit être capable de tirer les informations nécessaires pour établir dans un premier temps la formule brute du composé, puis dans un second temps, pour proposer une formule développée en accord avec les données spectrales de chacune des techniques pour laquelle il a le spectre expérimental.

Bien entendu, une technique spectroscopique ne permet pas (ou rarement) à elle seule de trouver à la fois la formule brute et la formule développée. Il s'agit donc de tirer de chaque spectre les renseignements que celui-ci peut fournir sans ambiguïté et d'aller confronter ces indices structuraux à l'aide d'une autre technique spectroscopique pour établir un faisceau d'éléments qui, mis bout à bout, permettront de construire la formule.

Tout le travail de l'étudiant sera donc d'analyser un spectre, d'en tirer certains renseignements, et d'aller ensuite valider ou non ces renseignements à l'aide d'une autre spectroscopie, et ainsi de suite. Selon la difficulté de l'exercice, certaines informations seront déductibles d'une seule spectroscopie ou de la confrontation des données de plusieurs spectroscopies.

Pour chacune des techniques spectroscopiques, l'étudiant aura accès à toutes les ressources nécessaires

offertes dans cette méthode pour élucider le spectre. Ces ressources sont des bases de données spectrales que l'étudiant a par ailleurs déjà manipulées dans les modules de spectroscopie de l'UeL [2].

# **Interface utilisateur**

Dès qu'un exercice a été sélectionné, le système affiche les quatre spectres à l'écran : IR, masse, RMN <sup>1</sup>H et RMN <sup>13</sup>C (*figure 1*). Sur cette page principale sont disponibles :

- Quatre boutons « loupes + » situés en bas de chaque spectre qui permettent de faire afficher le spectre correspondant en plus grande taille afin d'avoir une vue plus précise des données spectrales, des informations et des aides associées.

- Trois boutons, situés en bas de la page :

• « Aide générale » : ce bouton permet d'obtenir une aide méthodologique au regard des quatre spectres présentés. En général, le spectre IR permet d'obtenir des renseignements



Figure 1 - Les quatre spectres à étudier.

sur la nature de la fonction chimique du composé. La RMN du <sup>1</sup>H permet d'avoir le nombre d'hydrogènes... ou un sousmultiple de ce nombre si le composé présente des symétries. La RMN du <sup>13</sup>C permet d'obtenir le nombre de carbones ayant des déplacements chimiques différents et présente donc des difficultés de lecture en cas d'isochronie de certains carbones, faute d'intégration exploitable. À partir de ces renseignements, il est en général possible de déterminer la formule brute du composé. Sa masse molaire peut être tirée d'informations glanées sur le spectre de masse et en combinant ces données - masse molaire, nombre de carbones et nombre d'hydrogènes -, le simulateur de calcul de masse molaire peut confirmer la présence ou non d'oxygène et/ou d'azote. À ce niveau d'aide, une stratégie d'appréhension des guatre spectres peut être donnée pour obtenir le maximum de renseignements sur la formule du composé.

• « Cherche formule » : le pic parent P du spectre de masse n'est pas nécessairement le pic le plus intense parmi les plus fortes masses observées. Nous offrons à l'utilisateur une aide pour déterminer la masse moléculaire du composé (pic parent P) en examinant en détail les combinaisons isotopiques avec les pics P, P+1, P+2, P+n du spectre de masse. Il pourra ainsi déterminer si le composé comporte du brome, du chlore ou du soufre et le nombre de ces atomes. • « Formule brute » : ce bouton permet d'accéder à la saisie de la formule brute. Il ouvre une fenêtre dans laquelle on pourra indiquer le nombre de carbones, d'hydrogènes, d'oxygènes et/ou d'azotes, etc. du composé. Une fois la formule brute saisie, la réponse est analysée. Si elle est juste, le bouton disparaît au profit d'un bouton « Fonction chimique » qui permet de choisir la ou les fonctions du composé. Ce choix ayant été fait, le bouton « Fonction chimique » disparaît au profit d'un bouton « Formule

développée » qui donne accès aux solutions possibles. Lorsque la formule brute et/ou la fonction sont trouvée(s), ces informations restent affichées sur tous les écrans quelque soit la nature du spectre étudié.

#### Spectre infrarouge

En appuyant sur la « loupe + » en dessous du spectre IR, on provoque l'affichage du spectre infrarouge en grand format. Un nouvel écran apparaît alors (*figure 2*). L'étudiant est maintenant à même de distinguer tous les détails du spectre et de déterminer les fréquences des différentes bandes en pointant chacune des bandes à l'aide de la souris. À chaque fois qu'un spectre est affiché en grand format, le bouton « loupe - » permet de revenir à l'affichage précédent des quatre spectres.

Trois boutons situés sous le spectre permettent par ailleurs :

• « **IR** Aide » : d'obtenir une aide à l'interprétation du spectre. Il ne s'agit nullement de la solution et des différentes attributions que l'on peut tirer de la lecture du spectre, mais simplement de dire, par exemple pour le spectre de la *figure 2*, que seulement **deux** bandes sont importantes ici et apportent une information primordiale sur la fonction du composé.

• « **IR Groupes** » : d'accéder à la base de données IR par groupe fonctionnel. En appelant cette base, on provoque l'affichage d'un ensemble de boutons correspondant aux principales fonctions chimiques organiques. Le survol de chacun de ces boutons entraîne l'apparition sur le spectre de

plages colorées correspondant aux plages dans lesquelles les bandes caractéristiques de la fonction sont susceptibles d'apparaître.

• « **IR Fréquences** » : d'accéder à la base de données IR par fréquences. En appelant cette base et en déplaçant le curseur de la souris sur le spectre, on affiche une plage de fréquence (de 100 cm<sup>-1</sup>) et toutes les attributions possibles des fonctions correspondant à la plage de fréquence désignée.

#### Spectre de masse

Comme précédemment, la loupe située sous le spectre de masse permet l'affichage du spectre en grand format (*figure 3*). La lecture des masses des pics est facilitée par la présence du listing en haut à droite. Selon le cas, si la masse molaire du composé n'est pas évidente à trouver, une information sur la composition centésimale est donnée.

Quatre boutons, spécifiques à la spectrométrie de masse, permettent :

« Masse Aide » : d'obtenir des conseils pour interpréter le spectre. Il se peut par exemple qu'il ne présente pas le pic de masse sur lequel on peut se baser pour connaître la masse molaire du composé. Si tel est le cas, il faut alerter l'étudiant.
« Calcul de Masse » : de calculer la masse moléculaire (haute résolution pour les isotopes les plus légers) d'un composé dont on donnera la composition en carbone, hydrogène, oxygène, azote, etc.

• « **Masse Tables** » : d'obtenir les tables des principaux fragments observés pour chacune des familles chimiques.

• « **Abondances** » : d'obtenir les fragments et les pourcentages M+1 et M+2, dus aux combinaisons isotopiques, des pics de masses comprises entre 0 et 100.

# Spectre RMN<sup>1</sup>H

Quatre boutons donnent également accès à différentes ressources (*figure 4*) :

• « **RMN** <sup>1</sup>**H** Aide » : toujours une aide contextuelle sur l'interprétation du spectre. On peut mettre en relief ici un aspect particulier du spectre et des signaux observés. Il ne s'agit pas de donner la solution mais si nécessaire, de mettre en garde l'étudiant sur une possible interprétation erronée du spectre.

• « **RMN** <sup>1</sup>**H** Intégration » : ce bouton permet de faire apparaître l'intégration des signaux. C'est un bouton clef car la plupart du temps, il permet de connaître le nombre d'hydrogènes ou un sous-multiple du nombre d'hydrogènes (en cas de symétrie de la molécule) du composé. Seule l'intégration relative est donnée.

• « **RMN** <sup>1</sup>**H Tables** » : quatre tables sont accessibles, qui correspondent à la base de données des déplacements chimiques de la RMN du <sup>1</sup>H : tables générales ; tables des CH<sub>3</sub>-, -CH<sub>2</sub>- et >CH- rattachés à un environnement variable d'une fonction chimique X (dites table des effets  $\alpha$ , tables des effets  $\beta$ ) ; tables des -CH<sub>2</sub>- subissant deux environnements variables X et Y ; tables des incréments permettant la simulation des déplacements chimiques des protons des noyaux aromatiques en fonction des substitutions en ortho, méta et para.

• « **RMN** <sup>1</sup>**H Multiplicités** » : ce bouton permet d'accéder à un simulateur faisant évoluer la multiplicité du signal en fonction du nombre et de la valeur des différents couplages observés qui affectent ce signal. Ce simulateur est



Figure 2 - Le spectre infrarouge.



Figure 4 - Le spectre de RMN du <sup>1</sup>H.

intéressant car en fonction des valeurs des différents couplages et des relations numériques entre ces couplages (l'un pouvant correspondre à un multiple de l'autre), on observera des superpositions de raies et donc des intensités de raies différentes. Ce simulateur permet de faire varier les valeurs des couplages et montre donc les différentes intensités attendues pour les raies.

# Spectre RMN <sup>13</sup>C

Trois spectres RMN sont présentés (figure 5) :

- Le spectre DEPT, qui permet notamment de voir la présence de carbones porteurs de deux hydrogènes, les méthylènes  $-CH_2$ - et les  $=CH_2$  vinyliques. Les pics correspondant sont enregistrés en pics négatifs (exemple le signal vers 60 ppm). Ce spectre permet également de détecter les carbones dits « quaternaires » qui ne portent pas d'hydrogène. En effet, ces carbones ne présentent pas de signaux dans ce type de spectre. On peut donc dire ici que le signal à 172 ppm correspond à un carbone quaternaire.

- Le spectre Off Resonance, qui permet de voir le nombre d'hydrogènes portés par chacun des carbones. Si on a un quadruplet, le carbone porte trois hydrogènes ; si c'est un triplet, il en porte deux ; si c'est un doublet, il en porte un seul ; si c'est un singulet, il n'en porte aucun. Pour ce composé, on sait donc que l'on a un multiple de 2 CH<sub>3</sub>, 2 CH<sub>2</sub> et 1 C. Ce spectre permet de lever l'ambiguïté entre les CH et les CH<sub>3</sub>, non résolue par le spectre DEPT pour les carbones hybridés sp<sup>3</sup>.

- Le spectre Broad Band, qui donne le nombre de carbones ayant des déplacements chimiques différents, un nombre inférieur en cas d'isochronie ou un sous-multiple de ce nombre si la molécule présente une symétrie. Il permet par ailleurs une lecture plus facile des déplacements chimiques de ces carbones. En cas de déplacements chimiques trop proches, un listing est donné en complément.



Figure 3 - Le spectre de masse.



Figure 5 - Le spectre de RMN du <sup>13</sup>C.

Trois boutons donnent accès à différentes ressources : • « **RMN** <sup>13</sup>**C Aide** » : donne une aide méthodologique à propos de l'interprétation des spectres de RMN <sup>13</sup>**C**. On peut attirer l'attention sur un fait marquant de ces spectres. • « **RMN** <sup>13</sup>**C Tables** » : permet de faire afficher sur le spectre Broad Band les plages des déplacements chimiques habituellement observés pour tel ou tel environnement.

• « **RMN** <sup>13</sup>**C Simulateurs** » : si une formule développée est pressentie, il est alors possible d'utiliser ces simulateurs qui permettent de calculer les déplacements chimiques des carbones en fonction de leur environnement. Plusieurs simulateurs sont disponibles : alcanes, alcanes substitués, alcènes, alcynes, noyaux aromatiques, etc.

# Fonctions chimiques et formules développées

Quand la formule brute a été établie ( $C_5H_{10}O_3$  dans le cas présent, mais il y en a de nettement plus difficiles !), l'utilisateur peut accéder à un menu présentant des fonctions chimiques. Logiquement, avec la connaissance de la formule brute et l'examen du spectre infrarouge, l'utilisateur doit être en mesure de proposer la ou les fonctions principales du composé (*figure 6*). Une fois ce choix effectué, et seulement alors, il aura accès aux formules développées probables (*figure 7*). Bien entendu, les formules proposées correspondent aux fonctions chimiques retenues. Le nombre de formules est variable en fonction de l'exercice. Pour chacune des formules proposées et choisies, si celle-ci est fausse, une argumentation sera affichée.

Si la réponse est bonne, on affichera alors pour chacun des spectres le raisonnement qui a permis de faire les déductions conduisant à la solution. L'étudiant sera ainsi conforté dans son raisonnement et pourra « voir et lire » tout ce que l'on pouvait tirer de telle ou telle spectroscopie en regard du composé analysé. Il pourra également prendre



Figure 6 - Le choix des fonctions.



Figure 7 - Le choix de la formule développée.

conscience des raisonnements croisés qui ont dû être faits pour arriver à ces conclusions.

Cette dernière approche est la plus productive ; en effet, la lecture d'un indice sur un des spectres peut être confirmée (infirmée) le plus souvent par un suivi sur les autres spectres : c'est l'approche multispectroscopique – ne pas chercher à trop fouiller un spectre pour une information manifeste par ailleurs. Ainsi l'observation d'un carbonyle >C=O en IR (bande très nette et intense vers 1 720 cm<sup>-1</sup>) est confirmée par le signal correspondant à un carbone très déblindé sur le spectre de RMN du <sup>13</sup>C, etc.

Pour chaque exercice, la progression de l'utilisateur, particulièrement la validité des réponses successives, est suivie par un compteur indiquant le nombre de fautes commises ; il s'agit simplement d'une auto-évaluation.

#### **Collection de spectres**

Multispectroscopie permet d'explorer les spectres de cent composés, classés en trois niveaux de difficulté. Dès l'entrée dans le programme, l'utilisateur peut choisir le niveau de difficulté. Il peut également demander un choix aléatoire des exercices dans l'ensemble des cent exercices ou par niveau de difficulté.

#### • Niveau 1 : facile

Le spectre de masse permet une lecture directe de la masse moléculaire du composé. Le composé n'est pas symétrique et la RMN <sup>1</sup>H donne le nombre d'hydrogènes, la RMN du <sup>13</sup>C le nombre de carbones. La fonction chimique du composé est facilement détectée en infrarouge.

#### Niveau 2 : moyen

Le spectre de masse permet une lecture directe de la masse moléculaire du composé. Le composé peut présenter une symétrie moléculaire et le nombre d'hydrogènes et de carbones, lus sur les spectres RMN ne sont pas directement ceux du composé... Vu la symétrie, on ne compte qu'une partie des atomes du fait de l'isochronie. Le simulateur de calcul des masses moléculaires permet de lever toute ambiguïté. La fonction chimique du composé est facilement détectée en infrarouge.

#### • Niveau 3 : difficile

La masse moléculaire ne peut être lue directement sur le spectre. La fonction chimique ne saute pas aux yeux sur le spectre infrarouge. Il peut y avoir plusieurs fonctions... Il faut tout vérifier par des accès multiples et croisés aux différents spectres. Pour ce niveau, l'établissement de la structure de certains composés est très ludique... pour les spécialistes !

L'ensemble des élucidations structurales attachées à ces cent composés a été soumis à une analyse « papier » préliminaire par un étudiant doctorant (ne connaissant pas la réponse !) qui nous a fait part des différentes difficultés rencontrées. La gestion des problèmes et des réponses du didacticiel, les degrés de difficulté associés, ont été ensuite vérifiés par deux étudiantes de master. Les trois sont associés à ce travail.

Une version anglaise est en cours d'élaboration. Elle est réalisée par T.P. Forrest, professeur en retraite de l'Université de Dalhousie à Halifax (Nova Scotia, Canada), avec qui nous avions déjà réalisé des programmes d'enseignement en infrarouge [3]. Parallèlement à la traduction, T.P. Forrest, spécialiste de spectroscopie, assure une relecture complète de l'ensemble du programme et une vérification externe de cette réalisation.

### **Avertissements**

Il est bien entendu que toutes les techniques spectroscopiques abordées ici – infrarouge, RMN du <sup>1</sup>H, RMN du <sup>13</sup>C et spectrométrie de masse – sont censées être connues de l'utilisateur. Le programme ne constitue pas un cours d'autoformation à ces différentes techniques mais illustre une utilisation globale des techniques pour déterminer la structure développée d'un composé.

L'utilisateur désirant se former plus particulièrement aux différentes techniques spectroscopiques trouvera sur le site de l'Université en Ligne [1] les quatre modules d'autoformation IR, RMN <sup>1</sup>H, RMN <sup>13</sup>C et masse que nous avons réalisés. À noter que depuis notre précédent article, le module IR a été totalement remanié avec comme support des spectres à transformée de Fourier, offrant des échelles linéaires en nombre d'onde (modification également réalisée avec le soutien financier d'Unisciel).

Par ailleurs, il est important de savoir que le chemin intellectuel emprunté ici pour l'interprétation des spectres n'est pas unique : tel autre chercheur pourra construire son raisonnement par un autre chemin... et il aura aussi raison.

En outre, chaque spectre a été commenté « a minima ». Ainsi en infrarouge, seules les bandes apportant des indices pour la détermination de la structure ont été détaillées. En RMN, tous les déplacements chimiques observés ne sont pas commentés dans la mesure où ils sont prévisibles avec l'aide des tables. Tous les pics observés dans les spectres de masse ne sont pas expliqués.

À nos yeux, le plus important est de savoir faire la synthèse des différents indices apportés par chacune des spectroscopies pour arriver à la structure développée finale du composé.

Pour chaque exercice, à la fin de celui-ci, une vision globale de l'interprétation est donnée avec les faits marquants apportés par chaque spectre, puis chacun des spectres est commenté.

#### **Développement**

Cet ensemble de cent exercices a été réalisé dans le cadre (et avec le soutien financier) de l'Université numérique thématique Unisciel (Université des Sciences en Ligne [4]), de l'Université de Nice Sophia Antipolis [5] et avec les moyens humains du CDIEC (Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie [6]).

L'ensemble des exercices de multispectroscopie est en accès libre sur le site de l'Université en Ligne [1] (rubrique Ressources, puis Chimie, puis Multispectroscopie), mais également sur le site du CDIEC [7]. La version anglophone (en cours de réalisation) peut d'ores et déjà être consultée [8].

#### **Références**

- www.uel.education.fr [1]
- [2] Rouillard M., Le Saint S., Rabine J.-P., Université en Ligne : « des ressources pour un premier cycle sur mesure en sciences ». Les spectroscopies infrarouge, masse, RMN du <sup>1</sup>H et du <sup>13</sup>C, *L'Act. Chim.*, 2007, 307, p. 38.
- [3] Cabrol D., Rabine J.-P., Ricard D., Rouillard M., Forrest T.P., IRexpert, an infrared interpretation assistant, J. Chem. Educ., 1993, 70(2), p. 120.
- www.unisciel.fr [4]
- [5] www.unice.fr
- www.unice.fr/cdiec [6]
- www.unice.fr/cdiec/multispectroscopie (Internet Explorer recommandé). [7] [8] www.unice.fr/cdiec/multispectroscopy (Internet Explorer recommandé).







M. Rouillard

T.P. Forrest

**Michel Rouillard** 

est professeur à l'Université de Nice et directeur du CDIEC\*. Jean-Pierre Rabine

est ingénieur de recherches et administrateur du CDIEC\*.

Stéphane Le Saint<sup>†</sup>

était ingénieur d'études.

Tom P. Forrest

est professeur, Dalhousie University, Halifax (Nova Scotia, Canada)\*\*.

Courriel : tomforrest@eastlink.ca



### Haute Résolution, Ultra Compact, Coût Réduit Fourier 300

Le Fourier 300 est un nouveau Spectromètre de RMN Haute Résolution dédié, conçu pour l'analyse chimique de routine, le contrôle qualité, l'enseignement, à un coût abordable.

RMN

Découvrez le en ligne: www.bruker.fr/fourier300

think forward



Chemical Translations • English - Polish - French +33.4.37.91.63.29 • www.k-ls.eu • contact@k-ls.eu

Centre de Développement Informatique Enseignement Chimie (CDIEC). Université de Nice Sophia Antipolis, 06108 Nice Cedex 2. Courriels : Michel.rouillard@unice.fr, Jean-Pierre.rabine@unice.fr